

Derwent WPI Abstract of JP 2001-188104

NOVELTY - The film comprises laminate of high refractive index layer (I) and low refractive index layer (II). (I) has a refractive index of 1.65-2.4 and comprises 5-65 vol.% of inorganic fine particles with a core/shell structure having an average particle size of 1-200 nm and 35-95 vol.% of a polymer.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for anantireflection film having a low refractive index layer with a refractive index of 1.3-1.55. It comprises 50-95 wt.% of short fibrous inorganic particles with voids formed amongst them and 5-50 wt.% of a polymer.

A further INDEPENDENT CLAIM is included for a polarising plate comprising a polarising layer interposed between two transparent supports. an optical compensation layer including an optical anisotropic layer is present on one of the supports and an anti-reflection film as described above is present on the other support. The optical anisotropic layer comprises a compound with a discotic structure and a negative birefringence. The disc surface of the discotic structure unit are inclined to the surface of the transparent support

at angles that change according to the depth of the optical anisotropic layer.

A colour liquid crystal display device is also INDEPENDENTLY CLAIMED. It comprises a pair of substrates, having transparent electrodes, pixel electrodes and a colour filter, sandwiching a liquid crystal cell comprising a twisted nematic liquid crystal (LC), a pair of optical compensation sheets and a pair of polarising plates on both sides of the LC cell.

USE - Antireflection film for polarising plate for liquid crystal display device (LCD).

ADVANTAGE - The antireflection film can be mass produced. Image display devices using the film are prevented from reflection. The film has good mechanical strength and weather resistance with no surface defects.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The diagram shows a cross-section of an antireflective film.

High refractive index layer (1)

Low refractive index layer (2)

Transparent support (3)

Hard coat layer (4)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-188104

(P 2 0 0 1 - 1 8 8 1 0 4 A)

(43) 公開日 平成13年7月10日 (2001. 7. 10)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G02B 1/11		B32B 7/02	103
B32B 7/02	103	9/00	A
9/00		23/12	
23/12		27/30	D
27/30		G02B 5/30	
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全24頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-297159 (P 2000-297159)

(22) 出願日 平成12年9月28日 (2000. 9. 28)

(31) 優先権主張番号 特願平11-277486

(32) 優先日 平成11年9月29日 (1999. 9. 29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 中村 謙一
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

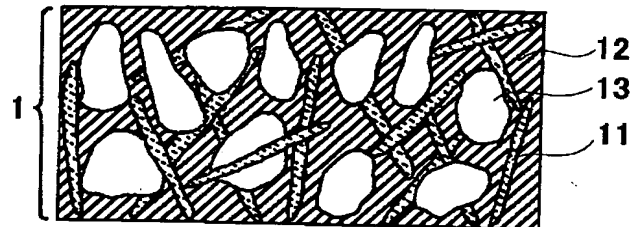
(74) 代理人 100076439
弁理士 飯田 敏三

(54) 【発明の名称】 反射防止膜、偏光板、及び画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】 強度が優れ、かつ屈折率が非常に低い低屈折率層を有して、面状故障 (点欠陥) が発生しない反射防止膜を提供する。

【解決手段】 短繊維状無機微粒子 (11) を50~95質量%、およびポリマー (12) を5~50質量%含み、該短繊維状無機微粒子間に微細な空隙 (13) が形成されている屈折率が1.30~1.55の低屈折率層 (1) を有する反射防止膜。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 短繊維状無機微粒子を50～95質量%、およびポリマーを5～50質量%含み、該短繊維状無機微粒子間に微細な空隙が形成されている屈折率が1.30～1.55の低屈折率層を有することを特徴とする反射防止膜。

【請求項2】 該短繊維状無機微粒子がシリカからなり、該低屈折率層が1～50体積%の空隙率を有することを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項3】 該短繊維状無機微粒子が実質的に架橋していることを特徴とする請求項1または2に記載の反射防止膜。

【請求項4】 前記の低屈折率層と、平均粒径1～200nmの無機微粒子を5～65体積%および架橋しているアニオン性基を有するポリマーを35～95体積%含む高屈折率層を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の反射防止膜。

【請求項5】 該高屈折率層のアニオン性基を有するポリマーが、リン酸基またはスルホン酸基をアニオン性基として有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の反射防止膜。

【請求項6】 該高屈折率層のアニオン性基を有するポリマーが、さらにアミノ基またはアンモニウム基を有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の反射防止膜。

【請求項7】 該高屈折率層の無機微粒子が、1.80乃至2.80の屈折率を有することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の反射防止膜。

【請求項8】 該アニオン性基を有するポリマーが高屈折率層の塗布と同時にまたは塗布後に、重合反応により形成されたポリマーであることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の反射防止膜。

【請求項9】 該低屈折率層の上に含フッ素化合物を含むオーバーコート層が積層されていることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の反射防止膜。

【請求項10】 該オーバーコート層の材料が低屈折率層の空隙を占有している割合が70体積%未満であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の反射防止膜。

【請求項11】 該含フッ素化合物がフッ素ポリマーであり、該含フッ素ポリマーがオーバーコート層の塗布と同時にまたは塗布後に、架橋反応、又は、重合反応により形成された含フッ素ポリマーであることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の反射防止膜。

【請求項12】 該反射防止膜が、トリアセチルセルロースから形成される透明支持体上に形成されていることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の反射防止膜。

【請求項13】 該低屈折率層を有する側の表面の動摩擦係数が0.25以下であることを特徴とする請求項1

～12のいずれか1項に記載の反射防止膜。

【請求項14】 該低屈折率層を有する側の表面の、水に対する接触角が90°以上であることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の反射防止膜。

【請求項15】 請求項1～14のいずれか1項に記載の反射防止膜を偏向膜の保護膜の少なくとも一方に有することを特徴とする偏光板。

【請求項16】 画像表示面上に請求項1～14のいずれか1項に記載の反射防止膜、又は、請求項15に記載の偏光板を配置していることを特徴とする画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、短繊維状無機微粒子間に微細な空隙が形成されている低屈折率層を有する反射防止膜並びにそれを用いた偏光板および画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 反射防止膜は、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような様々な画像表示装置に設けられている。眼鏡やカメラのレンズにも反射防止膜が設けられている。反射防止膜としては、金属酸化物の透明薄膜を積層させた多層膜が従来から普通に用いられている。複数の透明薄膜を用いるのは、様々な波長の光の反射を防止するためである。金属酸化物の透明薄膜は、化学蒸着(CVD)法や物理蒸着(PVD)法、特に物理蒸着法の一つである真空蒸着法により形成されている。金属酸化物の透明薄膜は、反射防止膜として優れた光学的性質を有しているが、蒸着による形成方法は、生産性が低く大量生産に適していない。蒸着法に代えて、無機微粒子の塗布により反射防止膜を形成する方法が提案されている。

【0003】 特公昭60-5925Q号公報は、微細な空隙と微粒子状無機物とを有する反射防止層を形成することを開示している。ここで反射防止層は、塗布により形成される。微細な空隙は、層の塗布後に活性化ガス処理を行ない、ガスが層から離脱することによって形成される。特開昭59-50401号公報は、支持体、高屈折率層および低屈折率層の順に積層した反射防止膜を開示している。同公報は、支持体と高屈折率層の間に中屈折率層を設けた反射防止膜も開示している。低屈折率層は、ポリマーまたは無機微粒子の塗布により形成されている。特開平2-245702号公報は、二種類以上の超微粒子(例えば、 MgF_2 と SiO_2)を混在させて、膜厚方向にその混合比を変化させた反射防止膜を開示している。混合比を変化させることにより屈折率を変化させ、上記特開昭59-50401号公報に記載されている高屈折率層と低屈折率層を設けた反射防止膜と同様の

光学的性質を得ている。超微粒子は、エチルシリケートの熱分解で生じた SiO_2 により接着している。エチルシリケートの熱分解では、エチル部分の燃焼によって、二酸化炭素と水蒸気も発生する。同公報の第1図に示されているように、二酸化炭素と水蒸気が層から離脱することにより、超微粒子の間に空隙が生じている。特開平5-13021号公報は、上記特開平2-245702号公報記載の反射防止膜に存在する超微粒子間の空隙をバインダーで充填することを開示している。特開平7-48527号公報は、多孔質シリカよりなる無機微粉末とバインダーとを含有する反射防止膜を開示している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】微粒子間に微細な空隙を形成することで、屈折率が非常に低い低屈折率層が得られるが、この低屈折率層は、画像表示装置の表示面やレンズの外側表面に配置される。そのため、低屈折率層には高い強度が要求される。さらにまた、画像表示装置の表示面やレンズの外側表面に配置されるため、視認性悪化の原因になる面状故障(点欠陥など)を無くすことが要求される。しかし、特開平2-245702号公報に記載の低屈折率層は、積み重なった微粒子間に空隙が生じており屈折率は非常に低いが、実質的に無機化合物のみで構成されているため非常に脆いという問題があった。特開平11-006902号に記載の低屈折率層は、無機微粒子を少なくとも2個以上積み重ねて微粒子間に空隙を形成することで、屈折率が非常に低く、高い強度の低屈折率層が得られた。一方で、特開平2-245702号公報などに記載された低屈折率層を基材上に構築して反射防止膜を作製すると、面状故障(点欠陥)を発生しやすいという難点があり反射防止膜としてはまだ満足できるものではなかった。また、偏光板は液晶表示装置(LCD)において不可欠な光学材料である。偏光板は、一般に、偏向膜が二枚の保護膜によって保護されている構造をしている。これらの保護膜に反射防止機能を付与することで大幅なコスト削減、表示装置の薄手化が可能となる。

【0005】本発明の目的は、大量生産に適した反射防止膜を提供することである。また、本発明の目的は、強度が優れ、かつ屈折率が非常に低い低屈折率層を有する反射防止膜を提供することである。さらに、本発明の目的は、面状故障(点欠陥)が発生しない低屈折率層を有する反射防止膜を提供することでもある。さらにまた、本発明の目的は、適切な手段により反射防止処理されている偏光板、画像表示装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、下記

(1)から(14)の反射防止膜、下記(15)の偏光板、および下記(16)の画像表示装置により達成された。

(1) 短繊維状無機微粒子を50~95質量%、および

ポリマーを5~50質量%含み、該短繊維状無機微粒子間に微細な空隙が形成されている屈折率が1.30~1.55の低屈折率層を有することを特徴とする反射防止膜。

(2) 該短繊維状無機微粒子がシリカからなり、該低屈折率層が1~50体積%の空隙率を有することを特徴とする(1)項に記載の反射防止膜。

(3) 該短繊維状無機微粒子が実質的に架橋していることを特徴とする(1)または(2)項に記載の反射防止膜。

(4) 前記の該低屈折率層と、平均粒径1~200nmの無機微粒子を5~65体積%および架橋しているアニオン性基を有するポリマーを35~95体積%含む高屈折率層を有することを特徴とする(1)~(3)項のいずれか1項に記載の反射防止膜。

(5) 該高屈折率層のアニオン性基を有するポリマーが、リン酸基またはスルホン酸基をアニオン性基として有することを特徴とする(1)~(4)項のいずれか1項に記載の反射防止膜。

(6) 該高屈折率層のアニオン性基を有するポリマーが、さらにアミノ基またはアンモニウム基を有することを特徴とする(1)~(5)項のいずれか1項に記載の反射防止膜。

(7) 該高屈折率層の無機微粒子が、1.80乃至2.80の屈折率を有することを特徴とする(1)~(6)項のいずれか1項に記載の反射防止膜。

(8) 該アニオン性基を有するポリマーが高屈折率層の塗布と同時にまたは塗布後に、重合反応により形成されたポリマーであることを特徴とする(1)~(7)項のいずれか1項に記載の反射防止膜。

(9) 該低屈折率層の上に含フッ素化合物を含むオーバーコート層が積層されていることを特徴とする(1)~(8)項のいずれか1項に記載の反射防止膜。

(10) 該オーバーコート層の材料が低屈折率層の空隙を占有している割合が70体積%未満であることを特徴とする(1)~(9)項のいずれか1項に記載の反射防止膜。

(11) 該含フッ素化合物がフッ素ポリマーであり、該含フッ素ポリマーがオーバーコート層の塗布と同時にまたは塗布後に、架橋反応、又は、重合反応により形成されたポリマーであることを特徴とする(1)~(10)項のいずれか1項に記載の反射防止膜。

(12) 反射防止膜が、トリアセチルセルロースから形成される透明支持体上に形成されていることを特徴とする(1)~(11)のいずれか1項に記載の反射防止膜。

(13) 該低屈折率層を有する側の表面の動摩擦係数が0.25以下であることを特徴とする請求項(1)~(12)のいずれか1項に記載の反射防止膜。

(14) 該低屈折率層を有する側の表面の、水に対する

接触角が90°以上であることを特徴とする請求項

(1)～(13)のいずれか1項に記載の反射防止膜。

(15)請求項(1)～(14)のいずれか1項に記載の反射防止膜を偏向膜の保護膜の少なくとも一方に有することを特徴とする偏光板。

(16)画像表示面上に請求項(1)～(14)のいずれか1項に記載の反射防止膜、又は、(15)に記載の偏光板を配置していることを特徴とする画像表示装置。本発明の反射防止膜とは、少なくとも低屈折率層を有する膜をいう。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の反射防止膜の好ましい実施態様を図面を参照して説明する。図1は、反射防止膜が多層の場合の例の層構成を示す断面模式図である。図1の(a)に示す態様は、透明支持体(3)、ハードコート層(2)、そして低屈折率層(1)の順序の層構成を有する。透明支持体(3)と低屈折率層(1)は以下の関係を満足する屈折率を有する。

透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率

なお、ガラスのような堅い物質の表面(CRTの画像表面や眼鏡やカメラのレンズ表面)に、反射防止膜を設け

$$(I) \quad \frac{m}{4} \lambda \times 0.7 < n_1 d_1 < \frac{m}{4} \lambda \times 1.3$$

【0009】式中、mは正の整数(一般に1、2または3)であり、 n_1 は高屈折率層の屈折率であり、そして、 d_1 は高屈折率層の層厚(nm)である。 λ は可視光線の波長であり、380～680nmの範囲の値であ

$$(II) \quad \frac{n}{4} \lambda \times 0.7 < n_2 d_2 < \frac{n}{4} \lambda \times 1.3$$

【0011】式中、nは正の奇数(一般に1)であり、 n_2 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_2 は低屈折率層の層厚(nm)である。 λ は可視光線の波長であり、380～680nmの範囲の値である。図1の

(d)に示す態様は、透明支持体(3)、ハードコート層(2)、中屈折率層(5)、高屈折率層(4)、低屈折率層(1)、そしてオーバーコート層(6)の順序の層構成を有する。透明支持体(3)と中屈折率層(5)と高屈折率層(4)と低屈折率層(1)は以下の関係を

$$(III) \quad \frac{h}{4} \lambda \times 0.7 < n_3 d_3 < \frac{h}{4} \lambda \times 1.3$$

【0013】式中、hは正の整数(一般に1、2または3)であり、 n_3 は中屈折率層の屈折率であり、そして、 d_3 は中屈折率層の層厚(nm)である。 λ は可視光線の波長であり、380～680nmの範囲の値であ

$$(IV) \quad \frac{j}{4} \lambda \times 0.7 < n_4 d_4 < \frac{j}{4} \lambda \times 1.3$$

る場合は、透明支持体(3)なしで、低屈折率層(1)やハードコート層(2)を直接、画像表示面あるいはレンズ表面に形成してもよい。図1の(b)に示す態様は、透明支持体(3)、ハードコート層(2)、低屈折率層(1)、そしてオーバーコート層(6)の順序の層構成を有する。透明支持体(3)と低屈折率層(1)は以下の関係を満足する屈折率を有する。透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率図1の(c)に示す態様は、透明支持体(3)、ハードコート層(2)、高屈折率層(4)、低屈折率層(1)、そしてオーバーコート層(6)の順序の層構成を有する。透明支持体(3)と高屈折率層(4)と低屈折率層(1)は以下の関係を満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率>透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率

(c)のような層構成の反射防止膜は、特開昭59-50401号公報に記載されているように、高屈折率層が下記式(I)、低屈折率層が下記式(II)をそれぞれ満足することが好ましい。

【0008】

【数1】

る。

【0010】

【数2】

満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率>中屈折率層の屈折率>透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率

(d)のような層構成の反射防止膜は、特開昭59-50401号公報に記載されているように、中屈折率層が下記式(III)、高屈折率層が下記式(IV)、低屈折率層が下記式(V)をそれぞれ満足することが好ましい。

【0012】

【数3】

る。

【0014】

【数4】

【0015】式中、 j は正の整数（一般に1、2または3）であり、 n_i は高屈折率層の屈折率であり、そして、 d_i は高屈折率層の層厚（nm）である。 λ は可視光線の波長であり、380～680nmの範囲の値であ

$$(V) \quad \frac{k}{4} \lambda \times 0.7 < n_i d_i < \frac{k}{4} \lambda \times 1.3$$

【0017】式中、 k は正の奇数（一般に1）であり、 n_i は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_i は低屈折率層の層厚（nm）である。 λ は可視光線の波長であり、380～680nmの範囲の値である。ここで記載した高屈折率、中屈折率、低屈折率とは層相互の相対的な屈折率の高低をいう。

【0018】〔低屈折率層の短繊維状無機微粒子〕短繊維状無機微粒子は例えば図2に示すような（a）針状、

（b）複数の球状粒子がつながって鎖状になったもの、

（c）複数の球状粒子がつながってパールスライク（パールネックレス状）になったものなどが好ましい。特に、（b）複数の球状粒子がつながって鎖状になったものが好ましい。サイズは、平均直径（D）が5～30nm、長さ（L）が15～100nmであり、アスペクト比（L/D）が3～20であることが好ましく、更に好ましくは平均直径（D）が5～25nm、長さ（L）が20～80nmであり、アスペクト比（L/D）が4～15、特に好ましくは平均直径（D）が5～20nm、長さ（L）が30～60nmであり、アスペクト比（L/D）が3～10である。短繊維状無機微粒子（無機短繊維）は、金属の酸化物から形成することが好ましい。金属原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Zr、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、PbおよびNiが好ましく、Al、Sn、Fe、In、Ti、Zn、ZrおよびSiがさらに好ましい。特に、Siが好ましい。二種類以上の金属を含む無機化合物を用いてもよい。例えば、二酸化珪素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、二酸化チタン（例、ルチル、ルチル/アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造）、酸化インジウム、および酸化鉄などが挙げられる。短繊維状無機微粒子は、これらの金属酸化物を主成分とし、さらに他の元素を含むことができる。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（質量%）が多い成分を意味する。他の元素の例には、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、PおよびSが含まれる。短繊維状無機微粒子は、非晶質であることが好ましい。特に好ましい短繊維状無機微粒子はシリカである。短繊維状無機微粒子は、ゾルゲル法、または析出法により、分散物として直接合成することができる。また、乾燥・沈殿法で得られた短繊維

る。

【0016】

【数5】

状無機微粒子の粉体を機械的に粉碎して分散物を得ることもできる。市販の短繊維状無機微粒子（例えば、二酸化珪素ゾル）を用いてもよい。例えば、短繊維状シリカ微粒子の合成は特開平11-61043号公報に記載されているように、（1）水、有機溶媒、及びアルコキシシランを含む混合溶液に、アンモニアを添加してアルコキシシランの加水分解を行い、5～30nmの粒径を有するシリカ微粒子を生成した後、（2）反応後の混合溶液から、未反応のアルコキシシラン、有機溶媒及び触媒を除去して、シリカ微粒子の水分散液を作製し、（3）該水分散液中のシリカ微粒子の固相分濃度が0.1～5質量%、アンモニア濃度が50～400ppmとなるように調整し、（4）該水分散液を250℃以上の温度で水熱処理することによって製造することができる。短繊維状無機微粒子は、低屈折率層の形成のため、適当な媒体に分散した状態で使用することが好ましい。分散媒としては、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-、又は2-ブタノール）およびケトン（例、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン）が好ましい。短繊維状無機微粒子の量は、低屈折率層の50乃至95質量%である。好ましくは50乃至90質量%、更に好ましくは60乃至90質量%、特に好ましくは70乃至90質量%である。これが少なすぎると空隙が形成されず、多すぎると十分な強度が得られない。

【0019】〔低屈折率層の短繊維状無機微粒子間の微細な空隙〕図3は低屈折率層の断面模式図である。図3の反射防止膜の上側が表面であり、下側に画像表示装置またはレンズがある。反射防止膜は、この低屈折率層のみからなるものでもよい。図3に示すように、低屈折率層（1）には短繊維状無機微粒子（11）の粒子間に微細な空隙（13）が形成されている。低屈折率層（1）は、さらにポリマー（12）を5～50質量%の量で含む。ポリマー（12）は、短繊維状無機微粒子（11）を接着しているが、粒子間の空隙（13）を充填していない。図3に示すように、粒子間の空隙（13）は、ポリマー（12）と短繊維状無機微粒子（11）により閉じている（開口ではない）ことが好ましい。低屈折率層の空隙率は、1～50体積%であり、好ましくは3～45体積%、更に好ましくは5～35体積%である。空隙率を増加させると、低屈折率層の屈折率が低下する。本発明では、短繊維状無機微粒子の粒径を調整することで、粒子間の微細な空隙の大きさも適度の（光を散乱さ

せず、低屈折率層の強度に問題を生じない) 値に容易に調節できる。これにより、低屈折率層は微視的には微細な空隙を含有する多孔質膜であるが、光学的あるいは巨視的には均一な膜にすることができる。微細な空隙を形成することにより、低屈折率層の巨視的屈折率は、低屈折率層を構成する微粒子とポリマーとの屈折率の総和よりも低い値になる。層の屈折率は、層の構成要素の体積当たりの屈折率の和になる。微粒子とポリマーの屈折率は1よりも大きな値であるのに対して、空気屈折率は1.00である。そのため、微細な空隙を形成することによって、屈折率が非常に低い低屈折率層を得ることができる。粒子間の微細な空隙は、無機微粒子およびポリマーによって低屈折率層内で閉じていることが好ましい。閉じている空隙は、低屈折率層表面に開かれた開口と比較して、低屈折率層の表面に汚れが付着しにくい利点がある。

【低屈折率層のポリマー】低屈折率層は、5乃至50質量%の量のポリマーを含む。ポリマーは、短繊維状無機微粒子を接着し、粒子間の微細な空隙を含む低屈折率層の構造を維持する機能を有する。ポリマーの使用量は、空隙を充填することなく低屈折率層の強度を維持できるように調整する。ポリマーの量は、低屈折率層の全量の10乃至50質量%が好ましく、更に好ましくは10乃至40質量%、特に好ましくは10乃至30質量%である。ポリマーで短繊維状無機微粒子を接着するためには、(1) 短繊維状無機微粒子の表面処理剤にポリマーを結合させるか、あるいは(2) 短繊維状無機微粒子間のバインダーとして、ポリマーを使用することが好ましい。(1)の表面処理剤に結合させるポリマーは、

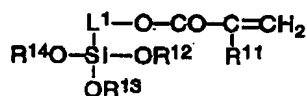
(2)のバインダーポリマーであることが好ましい。

(2)のポリマーは、低屈折率層の塗布液にモノマーを添加し、低屈折率層の塗布と同時にまたは塗布後に、重合反応により形成することが好ましい。(1)と(2)を組み合わせ、実施することが好ましい。(1)表面処理および(2)バインダーについて、順次説明する。

【0020】(1)表面処理

短繊維状無機微粒子には、表面処理を実施して、ポリマーとの親和性を改善することが好ましい。表面処理は、プラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理と、カップリング剤を使用する化学的表面処理に分類できる。化学的表面処理のみ、または物理的表面処理と化学的表面処理の組み合わせで実施することが好ましい。カップリング剤としては、オルガノアルコキシメタル化合物(例、チタンカップリング剤、シランカップリ

(IIa)



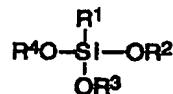
【0025】式中、 R^{11} および R^{15} は、それぞれ独立

ング剤)が好ましく用いられる。無機微粒子が二酸化ケイ素からなる場合は、シランカップリング剤による表面処理が特に有効に実施できる。好ましいシランカップリング剤を、下記式(Ia)および(Ib)で示す。

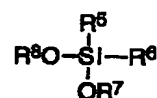
【0021】

【化1】

(Ia)



(Ib)



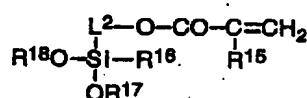
【0022】式中、 R^1 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至10のアルキル基、炭素原子数が6乃至10のアリール基、炭素原子数が2乃至10のアルケニル基、炭素原子数が2乃至10のアルキニル基または炭素原子数が7乃至10のアラルキル基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至6のアルキル基または炭素原子数が2乃至6のアシル基である。式(Ia)および式(Ib)において、 R^1 、 R^5 および R^6 は、アルキル基、アリール基、アルケニル基またはアラルキル基であることが好ましく、アルキル基、アリール基またはアルケニル基であることがさらに好ましく、アルキル基またはアルケニル基であることが最も好ましい。アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基およびアラルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、グリシジル基、グリシジロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシルオキシ基(例、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ)、メルカプト、アミノ、カルボキシル、シアノ、イソシアナトおよびアルケニルスルホニル基(例、ビニルスルホニル)が含まれる。

【0023】式(Ia)および式(Ib)において、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 および R^8 は、アルキル基であることが好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルコキシ基が含まれる。シランカップリング剤は、分子内に二重結合を有し、その二重結合の反応によりポリマーと結合させることが好ましい。二重結合は、式(Ia)と式(Ib)の R^1 、 R^5 または R^6 の置換基中に存在していることが好ましい。特に好ましいシランカップリング剤を、下記式(IIa)および(IIb)で示す。

【0024】

【化2】

(IIb)



に、水素原子またはメチルであり、 R^{16} は、炭素原子数

が1乃至10のアルキル基、炭素原子数が6乃至10のアリール基、炭素原子数が2乃至10のアルケニル基、炭素原子数が2乃至10のアルキニル基または炭素原子数が7乃至10のアラルキル基であり、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{17} および R^{18} は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至6のアルキル基または炭素原子数が2乃至6のアシル基であり、 L^1 および L^2 は二価の連結基である。式

(IIb)において、 R^6 は、式(Ia)および式(Ib)の R^1 、 R^5 および R^8 と同様の意味を有する。式(Ia)式(IIb)において、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{17} および R^{18} は、式(Ia)および式(Ib)の R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 および R^8 と同様の意味を有する。式(IIa)式(IIb)において、 L^1 および L^2 は、アルキレン基であることが好ましく、炭素原子数が1乃至10のアルキレン基であることがさらに好ましく、炭素原子数が1乃至6のアルキレン基であることが最も好ましい。

【0026】式(Ia)で示されるシランカップリング剤の例には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(β -グリシジルオキシエトキシ)プロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランおよび β -シアノエチルトリエトキシシランが含まれる。分子内に二重結合を有するビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランおよび γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが好ましく、式(IIa)で示される γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランおよび γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0027】式(Ib)で示されるシランカップリング剤の例には、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルフェニルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシランおよびメチルビニルジエトキシシランが含まれる。

【0028】分子内に二重結合を有する γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシランおよびメチルビニルジエトキシシランが好ましく、式(IIb)で示される γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランおよび γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシランが特に好ましい。

【0029】二種類以上のカップリング剤を併用してもよい。式(Ia)および式(Ib)で示されるシランカップリング剤に加えて、他のシランカップリング剤を用いてもよい。他のシランカップリング剤には、オルトケイ酸のアルキルエステル(例、オルトケイ酸メチル、オルトケイ酸エチル、オルトケイ酸n-プロピル、オルトケイ酸i-プロピル、オルトケイ酸n-ブチル、オルトケイ酸sec-ブチル、オルトケイ酸t-ブチル)およびその加水分解物が含まれる。カップリング剤による表面処理は、短繊維状無機微粒子の分散物に、カップリング剤を加え、室温から60℃までの温度で、数時間から10日間分散物を放置することにより実施できる。表面処理反応を促進するため、無機酸(例、硫酸、塩酸、硝酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、オルトケイ酸、リン酸、炭酸)、有機酸(例、酢酸、ポリアクリル酸、ベンゼンスルホン酸、フェノール、ポリグルタミン酸)、またはこれらの塩(例、金属塩、アンモニウム塩)を分散物に添加してもよい。また、加熱処理してもよい。

【0030】(2) バインダー

バインダーポリマーは、飽和炭化水素またはポリエーテ

ルを主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。バインダーポリマーは架橋していることが好ましい。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋しているバインダーポリマーを得るためには、二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いることが好ましい。

【0031】二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル(例、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジエチレンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,2,3-シクロヘキサントラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート、ビニルベンゼンおよびその誘導体(例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン)、ビニルスルホン(例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド(例、メチレンビスアクリルアミド)およびメタクリルアミドが含まれる。ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合反応により合成することが好ましい。二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりまたはそれに加えて、架橋性基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタンも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。

【0032】また、本発明において架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が分解した結果反応性を示すものであってもよい。バインダーポリマーは、低屈折率層の塗布液にモノマーを添加し、低屈折率層の塗布と同時にまたは塗布後に重合反応(必要ならばさらに架橋反応)により形成することが好ましい。重合反応および架橋反応に使用する熱重合開始剤の例には、無機過酸化物

(例、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム)、アゾニトリル化合物(例、アゾビスシアノ吉草酸ナトリウム)、アゾアミジン化合物(例、2,2'-アゾビス

(2-メチルプロピオンアミド)塩酸塩)、環状アゾアミジン化合物(例、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩])、アゾアミド化合物(例、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-[1,1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシアセチル]プロピオンアミド])、アゾ化合物(例、2,2'-アゾビスイソプロチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソプロチレート)および有機過酸化物(例、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエート)が含まれる。

【0033】重合反応および架橋反応に使用する光重合開始剤の例には、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2,3-ジアシルジエチレン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類がある。アセトフェノン類の例には、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノンおよび2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノンが含まれる。ベンゾイン類の例には、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノンおよびp-クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類の例には、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが含まれる。光重合反応によりポリマーを形成する場合、光源として低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、ケミカルランプあるいはメタルハライドランプを用いることができる。照射効率が良好な高圧水銀ランプの使用が、最も好ましい。低屈折率層の塗布液に、少量のポリマー(例、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、ニトロセルロース、ポリエステル、アルキド樹脂)を添加してもよい。

【0034】[低屈折率層]低屈折率層は、以上の短繊維状無機微粒子およびポリマーを含み、粒子間に微細な空隙を有する層である。短繊維状無機微粒子を用いることで、例えば球状、不定形状などの無機微粒子を用いて粒子間に微細な空隙を形成させた低屈折率層と比較し面状故障(点欠陥)を発生しにくくなる。点欠陥の発生は、低屈折率層を構築する基材の表面特性(凹凸など)

に影響され、基材表面に微粒子を含む層（例えば、ハードコート層、中屈折率層、高屈折率層などに無機微粒子を含む場合）が構築されているときに発生しやすい。短繊維状無機微粒子は、粒子間に微細な空隙を有する低屈折率層の点欠陥の発生を抑える効果を有し、さらにまた非常に高い強度を有する皮膜を形成する。低屈折率層の屈折率は、1.30乃至1.55であることが好ましく、1.35乃至1.50であることがさらに好ましい。低屈折率層の膜厚は、30nm乃至200nmであることが好ましく、50nm乃至150nmであることがさらに好ましく、60nm乃至120nmであることが最も好ましい。低屈折率層のヘイズは、5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。低屈折率層の強度は、JIS K 5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0035】〔透明支持体〕反射防止膜をCRT画像表示面やレンズ表面に直接設ける場合を除き、反射防止膜は透明支持体を有することが好ましい。透明支持体としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムの材料の例には、セルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリスチレン（例、シンジオタクチックポリスチレン）、ポリオレフィン（例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレートおよびポリエーテルケトンが含まれる。トリアセチルセルロース、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートが好ましく用いられ、特に好ましいのはトリアセチルセルロースである。酸化处理したトリアセチルセルロースフィルムも好ましく用いることができる。透明支持体の膜厚は1~300 μ mが好ましく、より好ましくは30~150 μ m、特に好ましくは50~120 μ mである。透明支持体の光透過率は、80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。透明支持体のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下でありことがさらに好ましい。透明支持体の屈折率は、1.4乃至1.7であることが好ましい。

〔ハードコート層〕透明支持体に耐傷性を付与するために、ハードコート層を支持体表面に設けることが好まし

い。ハードコート層は、架橋しているポリマーを含むことが好ましい。架橋しているポリマーを含むハードコート層は、多官能モノマーと重合開始剤を含む塗布液を透明支持体上に塗布し、多官能モノマーを重合させることにより形成できる。多官能モノマーは、多価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルであることが好ましい。多価アルコールの例には、エチレングリコール、1,4-シクロヘキサノール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジペンタエリスリトール、1,2,4-シクロヘキサノール、ポリウレタンポリオールおよびポリエステルポリオールが含まれる。トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびポリウレタンポリオールが好ましい。二種類以上の多官能モノマーを併用してもよい。多官能モノマーの重合反応には、光重合開始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤の例には、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類が含まれる。光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の例には、 n -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンが含まれる。

【0036】光重合開始剤は、多官能モノマー100重量部に対して、0.1乃至15重量部の範囲で使用するものが好ましく、1乃至10重量部の範囲で使用するものがさらに好ましい。光重合反応は、ハードコート層の塗布および乾燥後、紫外線照射により実施することが好ましい。ハードコート層には、充填剤を添加することが好ましい。充填剤はハードコート層の硬度を高くし、多官能モノマーの硬化収縮を抑える機能がある。充填剤としては、無機微粒子または有機微粒子を用いることが好ましい。無機微粒子の例には、二酸化ケイ素粒子、二酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化錫粒子、炭酸カルシウム粒子、硫酸バリウム粒子、タルク、カオリンおよび硫酸カルシウム粒子が含まれる。有機微粒子の例には、メタクリル酸-メチルアクリレートコポリマー、シリコン樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、アクリル酸-スチレンコポリマー、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミドおよびポリフッ化エチレンが含まれる。充填剤として使用する微粒子の平均粒子径は、0.01乃至2 μ mであることが好ましく、0.02乃至0.5 μ mであることがさらに好ましい。ハードコート層またはその塗布液には、さらに、着色剤（顔料、染料）、消泡剤、増粘剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤や改質用樹脂を添加してもよい。ハードコート層の厚さは、1乃至15 μ mであることが好ましい。ハードコート層の強度

は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0037】〔高屈折率層および中屈折率層の無機微粒子〕高屈折率層、及び中屈折率層に用いる無機微粒子は、屈折率が1.80乃至2.80であることが好ましく、1.90乃至2.80であることがさらに好ましい。無機微粒子の一次粒子の重量平均径は、1乃至150nmであることが好ましく、1乃至100nmであることがさらに好ましく、1乃至80nmであることが最も好ましい。形成される高屈折率層、中屈折率層に含まれる無機微粒子の重量平均径は、1乃至200nmである。好ましくは5乃至150nm、更に好ましくは10乃至100nm、特に好ましくは10乃至80nmである。無機微粒子の平均粒径は、光散乱法や電子顕微鏡写真により測定できる。無機微粒子の比表面積は、10乃至400m²/gであることが好ましく、20乃至200m²/gであることがさらに好ましく、30乃至150m²/gであることが最も好ましい。無機微粒子は、金属の酸化物または硫化物から形成することが好ましい。金属の酸化物または硫化物の例には、二酸化チタン（例、ルチル、ルチル/アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造）、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムおよび硫化亜鉛が含まれる。二酸化チタン、酸化錫および酸化インジウムが特に好ましい。無機微粒子は、これらの金属の酸化物または硫化物を主成分とし、さらに他の元素を含むことができる。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（質量%）が多い成分を意味する。他の元素の例には、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、PおよびSが含まれる。

【0038】無機微粒子を表面処理してもよい。表面処理は、無機化合物または有機化合物を用いて実施する。表面処理に用いる無機化合物の例には、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウムおよび酸化鉄が含まれる。アルミナおよびシリカが好ましい。表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップリング剤およびチタネートカップリング剤が含まれる。シランカップリング剤が最も好ましい。二種類以上の表面処理を組み合わせる実施してもよい。無機微粒子の形状は、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状あるいは不定形状であることが好ましい。二種類以上の無機微粒子を高屈折率層、及び中屈折率層で併用してもよい。高屈折率層、及び中屈折率層の無機微粒子の割合は、5乃至65体積%である。10乃至60体積%であることが好ましく、20乃至55体積%であることがさらに好ましい。無機微粒子は、分散物の状態で高屈折率層、及び中屈折率層の形成に使用する。高屈折率層の無機微粒子の分散媒体は、沸点が60乃至1

70℃の液体を用いることが好ましい。分散媒体の例には、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル）、脂肪族炭化水素（例、ヘキサン、シクロヘキサン）、ハロゲン化炭化水素（例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素）、芳香族炭化水素（例、ベンゼン、トルエン、キシレン）、アミド（例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、n-メチルピロリドン）、エーテル（例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン）、エーテルアルコール（例、1-メトキシ-2-プロパノール）が含まれる。トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびブタノールが特に好ましい。無機微粒子は、分散機を用いて媒体中に分散できる。分散機の例には、サンドグライNDERミル（例、ピン付きビーズミル）、高速インペラーミル、ベッブルミル、ローラーミル、アトライターおよびコロイドミルが含まれる。サンドグライNDERミルおよび高速インペラーミルが特に好ましい。また、予備分散処理を実施してもよい。予備分散処理に用いる分散機の例には、ボールミル、三本ローラーミル、ニーダーおよびエクストルーダーが含まれる。

【0039】〔高屈折率層および中屈折率層のポリマー〕高屈折率層、及び中屈折率層は架橋しているアニオン性基を有するポリマーをバインダーとして用いることが好ましい。架橋しているアニオン性基を有するポリマーは、アニオン性基を有するポリマーの主鎖が架橋している構造を有する。アニオン性基は、無機微粒子の分散状態を維持する機能を有する。架橋構造は、ポリマーに皮膜形成能を付与して皮膜を強化する機能を有する。ポリマーの主鎖の例には、ポリオレフィン（飽和炭化水素）、ポリエーテル、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミン、ポリアミドおよびメラミン樹脂が含まれる。ポリオレフィン主鎖、ポリエーテル主鎖およびポリウレア主鎖が好ましく、ポリオレフィン主鎖およびポリエーテル主鎖がさらに好ましく、ポリオレフィン主鎖が最も好ましい。ポリオレフィン主鎖は、飽和炭化水素からなる。ポリオレフィン主鎖は、例えば、不飽和重合性基の付加重合反応により得られる。ポリエーテル主鎖は、エーテル結合（-O-）によって繰り返し単位が結合している。ポリエーテル主鎖は、例えば、エポキシ基の開環重合反応により得られる。ポリウレア主鎖は、ウレア結合（-NH-CO-NH-）によって、繰り返し単位が結合している。ポリウレア主鎖は、例えば、イソシアネート基とアミノ基との縮重合反応により得られる。ポリウレタン主鎖は、ウレタン結合（-NH

—CO—O—) によって、繰り返し単位が結合している。ポリウレタン主鎖は、例えば、イソシアネート基と、水酸基 (N—メチロール基を含む) との縮重合反応により得られる。ポリエステル主鎖は、エステル結合 (—CO—O—) によって、繰り返し単位が結合している。ポリエステル主鎖は、例えば、カルボキシル基 (酸ハライド基を含む) と水酸基 (N—メチロール基を含む) との縮重合反応により得られる。ポリアミン主鎖は、イミノ結合 (—NH—) によって、繰り返し単位が結合している。ポリアミン主鎖は、例えば、エチレンジアミン基の開環重合反応により得られる。ポリアミド主鎖は、アミド結合 (—NH—CO—) によって、繰り返し単位が結合している。ポリアミド主鎖は、例えば、イソシアネート基とカルボキシル基 (酸ハライド基を含む) との反応により得られる。メラミン樹脂主鎖は、例えば、トリアジン基 (例、メラミン) とアルデヒド (例、ホルムアルデヒド) との縮重合反応により得られる。なお、メラミン樹脂は、主鎖そのものが架橋構造を有する。

【0040】アニオン性基は、ポリマーの主鎖に直接結合させるか、あるいは連結基を介して主鎖に結合させる。アニオン性基は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結合させることが好ましい。アニオン性基の例には、カルボン酸基 (カルボキシル)、スルホン酸基 (スルホ) およびリン酸基 (ホスホノ) が含まれる。スルホン酸基およびリン酸基が好ましい。アニオン性基は、塩の状態であってもよい。アニオン性基と塩を形成するカチオンは、アルカリ金属イオンであることが好ましい。また、アニオン性基のプロトン化は、解離していてもよい。アニオン性基とポリマーの主鎖とを結合する連結基は、—CO—、—O—、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。架橋構造は、二以上の主鎖を化学的に結合 (好ましくは共有結合) する。架橋構造は、三以上の主鎖を共有結合することが好ましい。架橋構造は、—CO—、—O—、—S—、窒素原子、リン原子、脂肪族残基、芳香族残基およびこれらの組み合わせから選ばれる二価以上の基からなることが好ましい。ポリマーは、アニオン性基を有する繰り返し単位と、架橋構造を有する繰り返し単位とを有するコポリマーであることが好ましい。コポリマー中のアニオン性基を有する繰り返し単位の割合は、2乃至96質量%であることが好ましく、4乃至94質量%であることがさらに好ましく、6乃至92質量%であることが最も好ましい。繰り返し単位は、二以上のアニオン性基を有していてもよい。コポリマー中の架橋構造を有する繰り返し単位の割合は、4乃至98質量%であることが好ましく、6乃至96質量%であることがさらに好ましく、8乃至94質量%であることが最も好ましい。

【0041】ポリマーの繰り返し単位は、アニオン性基

と架橋構造の双方を有していてもよい。ポリマーには、その他の繰り返し単位 (アニオン性基も架橋構造もない繰り返し単位) が含まれていてもよい。その他の繰り返し単位としては、アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位およびベンゼン環を有する繰り返し単位が好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基は、アニオン性基と同様に、無機微粒子の分散状態を維持する機能を有する。ベンゼン環は、高屈折率層の屈折率を高くする機能を有する。なお、アミノ基、四級アンモニウム基およびベンゼン環は、アニオン性基を有する繰り返し単位あるいは架橋構造を有する繰り返し単位に含まれていても、同様の効果が得られる。アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位では、アミノ基または四級アンモニウム基は、ポリマーの主鎖に直接結合させるか、あるいは連結基を介して主鎖に結合させる。アミノ基または四級アンモニウム基は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結合させることが好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基は、二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることが好ましく、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることがさらに好ましい。二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基の窒素原子に結合する基は、アルキル基であることが好ましく、炭素原子数が1乃至12のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数が1乃至6のアルキル基であることがさらに好ましい。四級アンモニウム基の対イオンは、ハライドイオンであることが好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基とポリマーの主鎖とを結合する連結基は、—CO—、—NH—、—O—、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。ポリマーが、アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位を含む場合、その割合は、0.06乃至32質量%であることが好ましく、0.08乃至30質量%であることがさらに好ましく、0.1乃至28質量%であることが最も好ましい。

【0042】ベンゼン環を有する繰り返し単位では、ベンゼン環は、ポリマーの主鎖に直接結合させるか、あるいは連結基を介して主鎖に結合させる。ベンゼン環は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結合させることが好ましい。ベンゼン環は、置換基 (例、アルキル基、ヒドロキシ、ハロゲン原子) を有していてもよい。ベンゼン環とポリマーの主鎖とを結合する連結基は、—CO—、—O—、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。ポリマーが、ベンゼン環を有する繰り返し単位を含む場合、その割合は、2乃至98質量%であることが好ましく、4乃至96質量%であることがさらに好ましく、6乃至94質量%であることが最も好ましい。架橋しているアニオン性基を有するポリマーは、高屈折率層、及び中屈折率層の塗布液 (前述した無機微粒子の分

散液)にモノマーとして添加し、層の塗布と同時または塗布後に、重合反応によって形成することが好ましい。アニオン性基を有するモノマーは、塗布液中で無機微粒子の分散剤として機能する。アニオン性基を有するモノマーの無機微粒子に対する使用量は、1乃至50質量%の範囲であることが好ましく、5乃至40質量%の範囲であることが好ましく、10乃至30質量%であることが最も好ましい。また、アミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーは、塗布液中で分散剤として機能する。アミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーのアニオン性基を有するモノマーに対する使用量は、3乃至33質量%であることが好ましい。層の塗布と同時または塗布後に、重合反応によってポリマーを形成すれば、層の塗布前にこれらのモノマーを有効に機能させることができる。アニオン性基を有するモノマー、およびアミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーは市販のモノマーを用いてもよい。好ましく用いられる市販のアニオン性基を有するモノマーとしては、KAYAMARPM-21、PM-2(日本化薬(株)製)、Antox MS-60、MS-2N、MS-NH4(日本乳化剤(株)製)、アロニックス M-5000、M-6000、M-8000シリーズ(東亜合成化学工業(株)製)、ビスコート#2000シリーズ(大阪有機化学工業(株)製)、ニューフロンティアGX-8289(第一工業製薬(株)製)、NKエステル CB-1、A-SA(新中村化学工業(株)製)、AR-100、MR-100、MR-200(第八化学工業(株)製)など(以上、いずれも商品名である。)が挙げられる。また、好ましく用いられる市販のアミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーとしてはDMAA(大阪有機化学工業(株)製)、DMAEA、DMAPAA(興人(株)製)、ブレンマーQA(日本油脂(株)製)、ニューフロンティアC-1615(第一工業製薬(株)製)など(以上、いずれも商品名である。)が挙げられる。

【0043】ポリマーの重合反応は、光重合反応または熱重合反応を用いることができる。光重合反応が好ましい。重合反応のため、重合開始剤を使用することが好ましい。例えば、前述した熱重合開始剤、及び光重合開始剤が挙げられる。

【0044】市販の重合開始剤を使用してもよい。重合開始剤に加えて、重合促進剤を使用してもよい。重合開始剤と重合促進剤の添加量は、モノマーの全量の0.2乃至10質量%の範囲であることが好ましい。塗布液(モノマーを含む無機微粒子の分散液)を加熱して、モノマー(またはオリゴマー)の重合を促進してもよい。また、塗布後の光重合反応の後に加熱して、形成されたポリマーの熱硬化反応を追加処理してもよい。アニオン性基を有するポリマーは、架橋しているため分子量の規定は困難である。高屈折率層中の架橋しているアニオン性基を有するポリマーの割合は、35乃至95体積%である。好ましくは40乃至90体積%、更に好ましくは

45乃至80体積%である。

【高屈折率層および中屈折率層の構造】図4は、好ましい高屈折率層(4)(又は中屈折率層)の断面模式図である。図4の高屈折率層(4)の上側に低屈折率層があり、下側に画像表示装置またはレンズがある。図4に示すように、高屈折率層(4)は、空孔がなく、無機微粒子(41)の間にポリマー(42)が充填されている層である。高屈折率層(4)内では、平均粒径が1乃至200nmの無機微粒子(41)が(図4では3個)積み重なっている。そして、無機微粒子(41)の間に架橋しているアニオン性基を有するポリマー(42)が充填されている。高屈折率層の屈折率は、1.55乃至2.40であることが好ましい。屈折率は、1.70乃至2.20であることがさらに好ましい。中屈折率層の屈折率は、1.55乃至1.85であることが好ましい。1.65乃至1.75であることがさらに好ましい。高屈折率層及び中屈折率層の屈折率は、無機微粒子とアニオン性基を有するポリマーの体積比を変えることで上記の範囲に調整することができる。屈折率は、アッペ屈折率計を用いる測定や、層表面からの光の分光反射率の測定から得られる分光反射率曲線の形状から求めることができる。高屈折率層、及び中屈折率層の厚さは、5nm乃至200nmであることが好ましく、10nm乃至150nmであることがさらに好ましく、30nm乃至100nmであることが最も好ましい。高屈折率層、及び中屈折率層のヘイズは、5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。高屈折率層、及び中屈折率層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

【0045】【オーバーコート層】図5は、本発明の好ましい態様における低屈折率層(1)とオーバーコート層(6)の断面模式図である。低屈折率層(1)には、本発明の短繊維状無機微粒子(11)およびポリマー(12)が含まれ、粒子間に空隙(13)が形成されている。図5(a)のオーバーコート層(6)は、含フッ素化合物の微粒子(61)を含む。含フッ素化合物の微粒子(61)により、低屈折率層(1)の空隙(13)の開口が塞がれるため、オーバーコート層(6)形成後も、低屈折率層(1)の空隙(13)が維持されている。図5(b)のオーバーコート層(6)は、低屈折率層(1)の空隙をすべて埋めてしまわない程度にオーバーコート層の素材の塗布量が調整されている。そのため、オーバーコート層(6)の形成後も、低屈折率層(1)の空隙(13)が維持されている。図5(c)は本発明の最も好ましい態様における低屈折率層とオーバーコート層の断面模式図である。オーバーコート層(6)は重量平均分子量2万以上の含フッ素ポリマーからなり、低屈折率層の表面の凹凸は覆うが、低屈折率層

内部の空隙 (13) には侵入しない。従って、オーバーコート層 (6) の形成後も、低屈折率層 (1) の空隙 (13) が維持される。この態様の場合、オーバーコート層 (6) の塗布量を低屈折率層 (1) の空隙 (13) の容積以上に塗布しても空隙が維持される。そのため、図 5 (c) に示す態様では、オーバーコート層 (6) が連続層として、低屈折率層 (1) の表面を覆っている。オーバーコート層は、含フッ素化合物を含む塗布液を、低屈折率層の上に塗布して形成する。本発明では、オーバーコート層の材料が低屈折率層の空隙を占有している割合を 70 体積%未満とする。オーバーコート層の材料が低屈折率層の空隙を占有している割合は、50 体積%未満であることが好ましく、40 体積%未満であることがより好ましく、30 体積%未満であることがさらに好ましく、20 体積%未満であることが最も好ましい。オーバーコート層に用いる含フッ素化合物の屈折率は、

1.35~1.50 であることが好ましい。より好ましくは 1.36~1.47、さらに好ましくは 1.38~1.45 である。また、含フッ素化合物はフッ素原子を 35~80 質量%の範囲で含むことが好ましく、45~75 質量%の範囲で含むことがさらに好ましい。含フッ素化合物には、含フッ素ポリマー、含フッ素シラン化合物、含フッ素界面活性剤、含フッ素エーテルなどが挙げられる。

【0046】含フッ素ポリマーとしては、フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーの架橋反応、又は、重合反応により合成されたものが挙げられる。フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーの例には、フルオロオレフィン (例、フルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、フッ素化ビニルエーテルおよびフッ素置換アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルが含まれる。含フッ素ポリマーとしてフッ素原子を含む繰り返し単位とフッ素原子を含まない繰り返し構造単位からなる共重合体も用いることができる。上記共重合体は、フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーとフッ素原子を含まないエチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることができる。フッ素原子を含まないエチレン性不飽和モノマーとしては、オレフィン (例、エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等)、アクリル酸エステル (例、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル等)、メタクリル酸エステル (例、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等)、スチレンおよびその誘導体 (例、スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等)、ビニルエーテル (例、メチルビニルエーテル等)、ビニルエステル (例、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル

等)、アクリルアミド (例、N-tertブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等)、メタクリルアミドおよびアクリロニトリルが挙げられる。含フッ素シラン化合物としては、パーフルオロアルキル基を含むシラン化合物 (例、(ヘプタデカフルオロ-1,2,2-テトラデシル)トリエトキシシラン等) が挙げられる。含フッ素界面活性剤は、その親水性部分がアニオン性、カチオン性、ノニオン性および両性のいずれであってもよい。そして疎水性部分を構成する炭化水素の水素原子の一部または全部が、フッ素原子により置換されている。

【0047】含フッ素エーテルは、一般に潤滑剤として使用されている化合物である。含フッ素エーテルとしては、パーフルオロポリエーテル等が挙げられる。オーバーコート層には、架橋構造が導入された含フッ素ポリマーを用いることが特に好ましい。架橋構造が導入された含フッ素ポリマーは、架橋性基、又は、重合性基を有する含フッ素ポリマーを架橋、又は、重合させることにより得られる。架橋性基、又は、重合性基を有する含フッ素ポリマーは、架橋性基、又は、重合性基を有さない含フッ素ポリマーに架橋性基、又は、重合性基を側鎖として導入することにより得ることができる。架橋性基、又は、重合性基としては、光、好ましくは紫外線照射、電子ビーム (EB) 照射あるいは加熱により反応して含フッ素ポリマーが架橋構造を有するようになる官能基であることが好ましい。架橋性基、又は、重合性基としては、アクリロイル、メタクリロイル、イソシアナート、エポキシ、アジリジン、オキサゾリン、アルデヒド、カルボニル、ヒドラジン、カルボキシル、メチロゲルおよび活性メチレン等の基が挙げられる。架橋性基、又は、重合性基を有する含フッ素ポリマーとして、市販品を用いてもよい。オーバーコート層は、含フッ素化合物以外に充填剤 (例えば、無機微粒子や有機微粒子等)、滑り剤 (ジメチルシリコンなどのシリコン化合物等)、界面活性剤等を含有することができる。オーバーコート層は、含フッ素化合物、その他所望により含有される任意成分を溶解あるいは分散させた塗布液を塗布と同時に、または塗布後に光照射、電子線ビーム照射や加熱することによる架橋反応、又は、重合反応により形成することが好ましい。オーバーコート層の膜厚は、3~50 nm が好ましく、より好ましくは 5~35 nm、特に好ましくは 7~25 nm である。

【0048】[反射防止膜] 反射防止膜の反射率は低いほど好ましい。具体的には 450 乃至 650 nm の波長領域での平均反射率が 2% 以下であることが好ましく、1% 以下であることがさらに好ましく、0.7% 以下であることが最も好ましい。反射防止膜のヘイズは、3% 以下であることが好ましく、1% 以下であることがさらに好ましく、0.5% 以下であることが最も好ましい。反射防止膜は、物理的強度 (耐磨耗性など) を改良する

ために、低屈折率層を有する側の表面の動摩擦係数は 0.25 以下であることが好ましい。ここで記載した動摩擦係数は、ステンレス剛球に 100 g の荷重をかけ、速度 60 cm/分 で低屈折率層を有する側の表面を移動させたときの、低屈折率層を有する側の表面と直径 5 mm のステンレス剛球の間の動摩擦係数をいう。好ましくは 0.17 以下であり、特に好ましくは 0.15 以下である。反射防止膜の強度は、JISK5400 に従う鉛筆硬度試験で、H 以上であることが好ましく、2H 以上であることがさらに好ましく、3H 以上であることが最も好ましい。また、反射防止膜は、防汚性能を改良するために、低屈折率層を有する側の表面の、水に対する接触角が 90° 以上であることが好ましい。更に好ましくは 95° 以上であり、特に好ましくは 100° 以上である。動摩擦係数、水に対する接触角は、本発明の反射防止膜を偏光板に適用した後も保たれていることが好ましい。反射防止膜は、外光を散乱させる防眩機能を有していてもよい。防眩機能は、反射防止膜の表面に凹凸を形成することにより得られる。例えば、低屈折率層、高屈折率層、中屈折率層あるいはハードコート層に比較的大きな粒子（例えば、平均粒径が 1~5 μm の粒子）を少量（添加する層に対し 0.1~50 質量%）添加してもよい。反射防止膜が防眩機能を有する場合、反射防止膜のヘイズは、3乃至30%であることが好ましく、5乃至20%であることがさらに好ましく、7乃至20%であることが最も好ましい。

〔反射防止膜の形成法等〕 反射防止膜には、以上述べた以外の層を設けてもよい。例えば、透明支持体の上には、ハードコート層に加えて、接着層、シールド層、滑り層や帯電防止層を設けてもよい。シールド層は電磁波や赤外線を遮蔽するために設けられる。反射防止膜の各層またはその塗布液には、前述した成分（無機微粒子、ポリマー、分散媒体、重合開始剤、重合促進剤）以外に、重合禁止剤、レベリング剤、増粘剤、着色防止剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、帯電防止剤や接着付与剤を添加してもよい。レベリング剤の例には、フッ素化アルキルエステル（例えば、住友 3M（株）の FC-430、FC-431、以上商品名）およびポリシロキサン（例えば、General Electric（株）の SF1023、SF1054、SF1079、Dow Corning（株）の DC190、DC200、DC510、DC1248、BYK Chemie（株）の BYK300、BYK310、BYK320、BYK322、BYK330、BYK370、以上商品名）が含まれる。反射防止膜の各層は、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法（米国特許第 2681294 号明細書記載）により、塗布により形成することができる。二層以上を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許第 2761791

号、同 2941898 号、同 3508947 号、同 3526528 号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253 頁、朝倉書店（1973）に記載がある。

〔画像表示装置〕 反射防止膜は、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような画像表示装置に適用する。反射防止膜は、反射防止膜の透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着する。図 6 は本発明の反射防止膜を画像表示装置に適用する様々な態様を模式的に示す概略断面図である。図 6（a）は、反射防止膜を PDP、ELD、CRT に適用する好ましい態様である。反射防止膜は、透明支持体（3）を粘着剤層（7）を介して画像表示装置の画像表示面に接着している。図 6（b）、

（c）および（d）は、反射防止膜を LCD に適用する好ましい態様である。図 6（b）では、反射防止膜は透明支持体（3）が粘着剤層（7）を介して偏光膜（9）の保護膜（8）に接着しており、もう一方の偏光膜

（9）の保護膜（8）は粘着剤層（7）を介して画像表示装置の画像表示面に接着している。図 6（c）では、反射防止膜は透明支持体（3）が粘着剤層（7）を介して偏光膜（9）に接着しており、偏光膜（9）の保護膜（8）を粘着剤層（7）を介して画像表示装置の画像表示面に接着している。図 6（d）では、反射防止膜は透明支持体（3）が直接偏光膜（9）に接着しており、偏光膜（9）の保護膜（8）を粘着剤層（7）を介して画像表示装置の画像表示面に接着している。

【0049】

〔実施例〕 次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

〔実施例 1〕

（ハードコート層用塗布液の調製） 市販のハードコート材料（デソライト Z7503、JSR（株）製）のメチルエチルケトン溶液（固形分濃度；72 質量%、シリカ含有量；38 質量%）625 g に、メチルエチルケトン 155.0 g とシクロヘキサノン 220.0 g を添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層の塗布液を調製した。

（短繊維状微粒子分散液の調製） 純水 139.0 g とメタノール 167.0 g とを混合した混合溶媒を 60°C に保持し、これにテトラエトキシシランの水/メタノール溶液（水/メタノール（重量比 2/8）混合溶媒 2450 g に、テトラエトキシシランを 533.0 g 溶解したもの）2982.5 g および 0.25% のアンモニア水 596.4 g を同時に 15 時間かけて添加した。添加終了後、さらにこの温度で 3 時間熟成した。その後、限外濾過膜で未反応のテトラエトキシシラン、メタノール、アンモニアをほぼ完全に除去して、純水を添加してシリカ濃度 1 質量% に調製した。イオン電極のアンモニア濃度は 80 ppm であった。次いで、300°C のオ

ートクレープ中で10時間、水熱処理を行った。処理後、両性イオン交換樹脂で精製して、平均直径約15 nm、長さ約60 nmの短繊維状シリカ微粒子分散液を調製した。このようにして得られた短繊維状シリカ微粒子の水分散液から溶媒置換により、濃度20質量%の短繊維状シリカ微粒子のメタノール分散液を調製した。

(低屈折率層用塗布液の調製) 上記で調製した短繊維状シリカ微粒子のメタノール分散液500 gに、シランカップリング剤(KBM-503、信越化学工業(株)製) 5.0 gおよび0.1 N塩酸5.0 gを加え、室温で5時間攪拌した後、5日間室温で放置して、シランカップリング剤処理した短繊維状シリカ微粒子のメタノール分散液を調製した。シランカップリング剤処理した短繊維状シリカ微粒子のメタノール分散液138.1 gに、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA、日本化薬(株)製)を13.35 g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)を0.534 g、光増感剤(カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)を0.267 g、メチルイソブチルケトン

300 g、2-ブタノールを300 g添加して攪拌した。孔径0.4 μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して低屈折率層用の塗布液を調製した。

(反射防止膜の作製) 反射防止膜は、空気中に含まれる0.3 μm以上の塵埃の数が、1 m³当たり3個以下の環境下で作製した。80 μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製)上に、上記のハードコート層用塗布液を、バーコーターを用いて塗布した。90℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ6 μmのハードコート層を形成した。ハードコート層の上に、上記の低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層(厚さ; 95 nm)を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価) 作製した反射防止膜について、以下の項目の評価を行った。結果を表1に示す。

【0050】

【表1】

	点欠陥 (個/m ²)	平均反射率 (%)	低屈折率層の 屈折率	低屈折率層の 空隙率(体積%)	鉛筆硬度
実施例1	0	1.76	1.40	17.3	2H
比較例1	85	1.77	1.40	16.1	2H
比較例2	25	3.66	1.49	0	2H
実施例2	0	2.12	1.42	15.1	2H

【0051】(1) 点欠陥の評価

作製した反射防止膜において、直径10 μm以上の点欠陥が1 m²当たり何個有るかを数えた。点欠陥のサイズは顕微鏡観察から求めた。肉眼では点欠陥は輝点のように見える。

(2) 平均反射率の評価

分光光度計(日本分光(株)製)を用いて、380~780 nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定した。450~650 nmにおける平均反射率を求めた。

(3) 低屈折率層の屈折率の評価

低屈折率層の分光反射率曲線の形状から計算して屈折率を見積もった。

(4) 低屈折率層の空隙率の評価

低屈折率層に含有される素材から求める屈折率と上記の分光反射率曲線から求める屈折率の比較から空隙率を算出した。

(5) 鉛筆硬度の評価

反射防止膜を温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、JISS 6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS K 5400に規定される鉛筆硬度の評価方法に従い、1 kg加重における鉛筆硬度を評価した。

【0052】【比較例1】

(球状無機微粒子分散液の調製) 実施例1と同様にテト

ラエトキシシランの加水分解を行い、限外濾過法で精製してシリカ濃度1質量%、アンモニア濃度110 ppmに調製した。200℃のオートクレープ中で、10時間水熱処理を行い、平均直径約15 nmの球状シリカ微粒子分散液を調製した。このようにして得られた球状シリカ微粒子の水分散液から溶媒置換により、濃度20質量%の球状シリカ微粒子のメタノール分散液を調製した。

(低屈折率層用塗布液の調製) 上記で調製した球状シリカ微粒子のメタノール分散液500 gに、シランカップリング剤(KBM-503、信越化学工業(株)製) 5.0 gおよび0.1 N塩酸5.0 gを加え、室温で5時間攪拌した後、5日間室温で放置して、シランカップリング剤処理した球状シリカ微粒子のメタノール分散液を調製した。シランカップリング剤処理した球状シリカ微粒子のメタノール分散液181.5 gに、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA、日本化薬(株)製)を7.43 g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)を0.297 g、光増感剤(カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)を0.149 g、メチルイソブチルケトン300 g、2-ブタノールを300 g添加して攪拌した。孔径0.4 μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して低屈折率層用の塗布液を調製した。

(反射防止膜の作製) 反射防止膜は、空気中に含まれる

0.3 μm 以上の塵埃の数が、1 m^3 当たり3個以下の環境下で作製した。実施例1で作製したハードコート層の上に、上記の低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60°Cで乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層（厚さ；95 nm）を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

（反射防止膜の評価）作製した反射防止膜について、実施例1と同様に評価を行った。結果を表1に示す。

【0053】[比較例2]

（低屈折率層用塗布液の調製）比較例1で作製したシランカップリング剤処理した球状シリカ微粒子のメタノール分散液138.1 gに、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA、日本化薬（株）製）を13.35 g、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）を0.534 g、光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）を0.267 g、メチルイソブチルケトン300 g、2-ブタノールを300 g添加して攪拌した。孔径0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して低屈折率層用の塗布液を調製した。

（反射防止膜の作製）反射防止膜は、空気中に含まれる0.3 μm 以上の塵埃の数が、1 m^3 当たり3個以下の環境下で作製した。実施例1で作製したハードコート層の上に、上記の低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60°Cで乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層（厚さ；95 nm）を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

（反射防止膜の評価）作製した反射防止膜について、実施例1と同様に評価を行った。結果を表1に示す。

【実施例2】

（短繊維状無機微粒子分散液の調製）市販の短繊維状シリカ微粒子の水分散液（スノーテックスPS-M、日産化学（株）製）から溶媒置換により、濃度20質量%の短繊維状シリカ微粒子のメタノール分散液を調製した。

（低屈折率層用塗布液の調製）上記で調製した短繊維状シリカ微粒子のメタノール分散液500 gに、シランカップリング剤（KBM-503、信越化学工業（株）製）5.0 gおよび0.1 N塩酸5.0 gを加え、室温で5時間攪拌した後、5日間室温で放置して、シランカップリング剤処理した短繊維状シリカ微粒子のメタノール分散液を調製した。シランカップリング剤処理した短繊維状シリカ微粒子のメタノール分散液138.1 gに、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA、日本化薬（株）製）を13.35 g、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）を0.534 g、光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）を0.267 g、メチルイソブチルケトン300 g、2-ブタノールを300 g添加して攪拌した。孔径0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して低屈折率層用の塗布液を調製した。

（反射防止膜の作製）反射防止膜は、空気中に含まれる0.3 μm 以上の塵埃の数が、1 m^3 当たり3個以下の環境下で作製した。実施例1で作製したハードコート層の上に、上記の低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60°Cで乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層（厚さ；95 nm）を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

（反射防止膜の評価）作製した反射防止膜について、実施例1と同様に評価を行った。結果を表1に示す。

【0054】[実施例3]

（高屈折率層用無機微粒子分散液の調製）ATO（アンチモン含有酸化錫、比表面積：95 m^2/g 、粉体比抵抗：2 $\Omega \cdot \text{cm}$ ）20重量部、市販のアニオン性モノマー（PM-21、日本化薬（株）製）6重量部、シクロヘキサノン74重量部を、サンドグラインダーミルにより分散し、重量平均径30 nmのATO分散液を調製した。

（高屈折率層用塗布液の調製）上記のATO分散液100.0 gに、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA、日本化薬（株）製）を31.1 g、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）を1.670 g、光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）を0.557 g、メチルエチルケトン76.0 g添加して攪拌した。孔径0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調製した。

（低屈折率層用塗布液の調製）市販の短繊維状シリカ微粒子のメタノール分散液（MA-ST-UP、濃度20質量%、日産化学（株）製）500 gに、シランカップリング剤

（KBM-503、信越化学工業（株）製）5.0 gおよび0.1 N塩酸5.0 gを加え、室温で5時間攪拌した後、5日間室温で放置して、シランカップリング剤処理した短繊維状シリカ微粒子のメタノール分散液を調製した。シランカップリング剤処理した短繊維状シリカ微粒子のメタノール分散液138.1 gに、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA、日本化薬（株）製）を13.35 g、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）を0.534 g、光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）を0.267 g、メチルイソブチルケトン300 g、2-ブタノールを300 g添加して攪拌した。孔径0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して低屈折率層用の塗布液を調製した。

（オーバーコート層用塗布液の調製）熱架橋性含フッ素ポリマー（JN-7214、JSR（株））の低分子量成分を精製し、除去した。精製した含フッ素ポリマーの分子量は、数平均分子量で5万、重量平均分子量で7万であった。精製した含フッ素ポリマー溶液（固形分濃度6質量%、メチルイソブチルケトン溶液）50.0 gにメチルイソブチルケトン110.6 g、シクロヘキサノ

ン39.4gを添加して攪拌した。孔径0.4 μ mのポリプロピレン製フィルターで濾過してオーバーコート層用の塗布液を調製した。

(反射防止膜の作製) 反射防止膜は、空気中に含まれる0.3 μ m以上の塵埃の数が、1 m^3 当たり3個以下の環境下で作製した。80 μ mの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製)上に、上記の高屈折率層用塗布液を、パーコーターを用いて塗布した。90℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層(屈折率1.59、厚さ;4 μ m)を形成した。高屈折率層の上に、上記の低屈折率層用塗布液をパーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層(屈折率1.40、厚さ;75

表2

	点欠陥 (個/ m^2)	平均反射率 (%)	オーバーコート層材料の 空隙占有率(体積%)	動摩擦係数	鉛筆硬度	球状シリカ微粒子 の耐性	接触角 (°)	指紋 拭き取り性	マジック 拭き取り性
実施例3	0	1.88	42.8	0.09	3H	A	102	A	A
比較例3	155	1.89	51.3	0.09	3H	A	101	A	A
実施例4	0	2.10	48.4	0.09	3H	A	102	A	A
実施例5	0	3.75	28.2	0.10	H	B	102	A	A
実施例6	0	1.90	42.2	0.08	3H	A	102	A	A

【0056】(1) オーバーコート層材料の低屈折率層の空隙占有率の評価

オーバーコート層塗布前後の分光反射率曲線の形状から塗布前後の屈折率変動を見積もり、オーバーコート層材料の低屈折率層の空隙占有率を求めた。

(2) 接触角の評価

反射防止膜を温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した。反射防止膜の低屈折率層を有する側の表面の水に対する接触角を評価した。

(3) 指紋拭き取り性の評価

反射防止膜の表面に指紋を付着させて、それをクリーニングクロスで拭き取った時の状態を観察して、以下の3段階で評価した。

A: 指紋が完全に拭き取れた

B: 指紋の一部が拭き取れずに残った

C: 指紋のほとんどが拭き取れずに残った

(4) マジック(登録商標)拭き取り性の評価

反射防止膜の表面に油性マジック(ZEBRAマッキー、赤)を付着させて30分経時させ、それをクリーニングクロスで拭き取った時の状態を観察して、以下の3段階で評価した。

A: マジックが完全に拭き取れた

B: マジックの一部が拭き取れずに残った

C: マジックのほとんどが拭き取れずに残った

(5) 動摩擦係数の評価

反射防止膜の表面の滑り性の指標として動摩擦係数を評価した。動摩擦係数は試料を温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、動摩擦測定機(HEIDON-14)で、直径5mmのステンレス剛球を用い、

nm)を形成した。低屈折率層の空隙率は、17.4%であった。低屈折率層の上に、上記のオーバーコート層用塗布液をパーコーターを用いて固形分塗布量が35mg/ m^2 になるように塗布した。120℃で10分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価) 作製した反射防止膜について、実施例1と同様にして点欠陥の評価、平均反射率の評価、低屈折率層の屈折率の評価、低屈折率層の空隙率の評価、鉛筆硬度の評価を行った。さらに、下記の評価を行った。結果を表2に示す。

【0055】

【表2】

荷重100g、速度60cm/分で測定した。

(6) スチールウール擦り耐性の評価

#0000のスチールウールに500g/ cm^2 の荷重をかけ、50往復したときの傷の発生状態を観察して、以下の3段階で評価した。

A: 傷が全く付かない

B: 少し傷が付くが見えにくい

C: 顕著に傷が付く

【比較例3】

(低屈折率層用塗布液の調製) 市販の球状シリカ微粒子のメタノール分散液(メタノールシリカゾル、濃度30質量%、日産化学(株)製)500gに、シランカップリング剤(KBM-503、信越化学工業(株)製)7.5gおよび0.1N塩酸5.0gを加え、室温で5時間攪拌した後、5日間室温で放置して、シランカップリング剤処理した球状シリカ微粒子のメタノール分散液を調製した。シランカップリング剤処理した球状シリカ微粒子のメタノール分散液121.0gに、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA、日本化薬(株)製)を7.43g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)を0.297g、光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)を0.149g、メチルイソブチルケトン300g、2-ブタノール300g添加して攪拌した。孔径0.4 μ mのポリプロピレン製フィルターで濾過して低屈折率層用の塗布液を調製した。

(反射防止膜の作製) 反射防止膜は、空気中に含まれる0.3 μ m以上の塵埃の数が、1 m^3 当たり3個以下の環境下で作製した。実施例3で作製した高屈折率層の上

に、上記の低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層（屈折率；1.40、厚さ；75nm）を形成した。低屈折率層の空隙率は、16.1体積％であった。低屈折率層の上に、実施例3で調製したオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が35mg/m²になるように塗布した。120℃で10分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

（反射防止膜の評価）作製した反射防止膜について、実施例3と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0057】[実施例4]

（反射防止膜の作製）反射防止膜は、空気中に含まれる0.3μm以上の塵埃の数が、1m³当たり3個以下の環境下で作製した。実施例3で作製した高屈折率層の上に、実施例2で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層（屈折率；1.42、厚さ；75nm）を形成した。低屈折率層の空隙率は、15.0体積％であった。低屈折率層の上に、実施例3で調製したオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が35mg/m²になるように塗布した。120℃で10分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

（反射防止膜の評価）作製した反射防止膜について、実施例3と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【実施例5】

（短繊維状無機微粒子分散液の調製）市販の短繊維状酸化錫の粉末（FS-10P、石原産業（株）製）30重量部とゼラチン5重量部、純水65重量部をサンドグラインダーミルにより分散し、針状酸化錫の水分散液を調製した。

（低屈折率層用塗布液の調製）上記針状酸化錫の水分散液50gに、純水50g、ホルマリン水溶液（濃度5質量％）2.5g、エタノール150g、ジアセトンアルコール150gを添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して低屈折率層用の塗布液を調製した。

（反射防止膜の作製）反射防止膜は、空気中に含まれる0.3μm以上の塵埃の数が、1m³当たり3個以下の環境下で作製した。実施例3で作製した高屈折率層の上に、上記の低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層（屈折率；1.50、厚さ；75nm）を形成した。低屈折率層の空隙率は、36.1体積％であった。低屈折率層の上に、実施例3で調製したオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が35mg/m²になるように塗布した。120℃で10分加熱して、オーバーコート層を

形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

（反射防止膜の評価）作製した反射防止膜について、実施例3と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0058】[実施例6]

（高屈折率層用無機微粒子分散液の調製）ITO（錫含有酸化インジウム、比表面積：40m²/g、粉体比抵抗：1Ω・cm）20重量部、市販のアニオン性モノマー（PM-21、日本化薬（株）製）6重量部、シクロヘキサノン74重量部を、サンドグラインダーミルにより分散し、重量平均径35nmのITO分散液を調製した。

（高屈折率層用塗布液の調製）上記のITO分散液に、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA、日本化薬（株）製）を31.1g、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）を1.670g、光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）を0.557g、メチルエチルケトン76.0g添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調製した。

（反射防止膜の作製）反射防止膜は、空気中に含まれる0.3μm以上の塵埃の数が、1m³当たり3個以下の環境下で作製した。80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80U、富士写真フィルム（株）製）上に、上記の高屈折率層用塗布液を、バーコーターを用いて塗布した。90℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層（屈折率1.59、厚さ；4μm）を形成した。高屈折率層の上に、実施例3で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層（屈折率；1.40、厚さ；75nm）を形成した。低屈折率層の空隙率は、17.2体積％であった。低屈折率層の上に、実施例3で調製したオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が35mg/m²になるように塗布した。120℃で10分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

（反射防止膜の評価）作製した反射防止膜について、実施例3と同様に評価を行った。結果を表2に示す。

【0059】[実施例7]

（高屈折率層用無機微粒子分散液の調製）二酸化チタン（一次粒子の重量平均径：30nm）30.0重量部、市販のアニオン性モノマー（PM-21、日本化薬（株）製）4.5重量部、市販のカチオン性モノマー（DMAEA、（株）興人）0.3重量部およびシクロヘキサノン65.2重量部を、サンドグラインダーミルにより分散し、重量平均径53nmの二酸化チタン分散液を調製した。

（高屈折率層用塗布液の調製）上記の二酸化チタン分散

液 15.0 g に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA、日本化薬 (株) 製) を 4.44 g、光重合開始剤 (イルガキュア 907、チバガイギー社製) を 0.232 g、光増感剤 (カヤキュア DEETX、日本化薬 (株) 製) を 0.078 g、メチルエチルケトン を 350 g およびシクロヘキサノン を 350 g を添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調製した。

(オーバーコート層用塗布液の調製) 熱架橋性含フッ素ポリマー (TN-020C、固形分濃度 6 質量%、メチルイソブチルケトン溶液、JSR (株) 製) 50.0 g に、メチルイソブチルケトン を 110.6 g、シクロヘキサノン を 39.4 g 添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過してオーバーコート層用の塗布液を調製した。

(反射防止膜の作製) 反射防止膜は、空気中に含まれる 0.3 μm 以上の塵埃の数が、1 m^3 当たり 3 個以下の環

表 3

	点欠陥 (個/ cm^2)	平均反射率 (%)	オーバーコート層材料の 空隙占有率(体積%)	動摩擦係数	鉛筆硬度	耐擦傷 耐性	接触角 ($^\circ$)	指紋 拭き取り性	汗 拭き取り性
実施例 7	0	0.82	43.2	0.08	3H	A	103	A	A
比較例 4	205	0.83	51.0	0.09	3H	A	103	A	A
実施例 8	0	0.85	45.2	0.10	3H	A	101	A	A
実施例 9	0	0.87	46.3	0.20	3H	A	104	A	A
実施例 10	0	0.76	17.0	0.35	2H	B	99	B	A

【0061】【比較例 4】

(反射防止膜の作製) 反射防止膜は、空気中に含まれる 0.3 μm 以上の塵埃の数が、1 m^3 当たり 3 個以下の環境下で作製した。実施例 7 で作製した高屈折率層の上に、比較例 3 で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60 $^\circ\text{C}$ で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層 (屈折率; 1.40、厚さ; 80 nm) を形成した。低屈折率層の空隙率は、16.3 体積%であった。低屈折率層の上に、実施例 7 で調製したオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が 35 mg/m^2 になるように塗布した。120 $^\circ\text{C}$ で 10 分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価) 作製した反射防止膜について、実施例 3 と同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

【実施例 8】

(オーバーコート層用塗布液の調製) 紫外線架橋性含フッ素ポリマー (TN-011、固形分濃度 6 質量%、メチルイソブチルケトン溶液、JSR (株) 製) 50.0 g に、メチルイソブチルケトン を 110.6 g、シクロヘキサノン を 39.4 g 添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過してオーバーコート層用の塗布液を調製した。

(反射防止膜の作製) 反射防止膜は、空気中に含まれる

環境下で作製した。実施例 1 で作製したハードコート層の上に、上記の高屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60 $^\circ\text{C}$ で乾燥し、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層 (屈折率 1.75、膜厚 60 nm) を形成した。高屈折率層の上に、実施例 3 で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60 $^\circ\text{C}$ で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層 (屈折率; 1.40、厚さ; 80 nm) を形成した。低屈折率層の空隙率は、17.2 体積%であった。低屈折率層の上に、上記のオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が 35 mg/m^2 になるように塗布した。120 $^\circ\text{C}$ で 10 分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価) 作製した反射防止膜について、実施例 3 と同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0060】

【表 3】

0.3 μm 以上の塵埃の数が、1 m^3 当たり 3 個以下の環境下で作製した。実施例 7 で作製した低屈折率層の上に、上記のオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が 35 mg/m^2 になるように塗布した。60 $^\circ\text{C}$ で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価) 作製した反射防止膜について、実施例 3 と同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

【実施例 9】

(オーバーコート層用塗布液の調製) 重量平均分子量が 20 万である市販の含フッ素ポリマー (サイトップ CTX-809A、旭硝子 (株) 製) 3.0 g に、市販のフッ素系溶剤 (フロリナート FC77、住友 3M (株) 製) を 197.0 g 添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過してオーバーコート層用の塗布液を調製した。

(反射防止膜の作製) 反射防止膜は、空気中に含まれる 0.3 μm 以上の塵埃の数が、1 m^3 当たり 3 個以下の環境下で作製した。実施例 7 で作製した低屈折率層の上に、上記のオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が 35 mg/m^2 になるように塗布した。120 $^\circ\text{C}$ で 10 分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価) 作製した反射防止膜について、実

施例3と同様に評価を行った。結果を表3に示す。

【0062】【実施例10】

(オーバーコート層用塗布液の調製) 含フッ素シランカップリング剤(KP-801M、信越化学(株)製) 1.0gに、市販のフッ素系溶剤(フロリナートFC77、住友3M(株)製)を330g添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過してオーバーコート層用の塗布液を調製した。

(反射防止膜の作製) 反射防止膜は、空気中に含まれる0.3μm以上の塵埃の数が、1m³当たり3個以下の環境下で作製した。実施例7で作製した高屈折率層の上に、実施例3で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層(屈折率; 1.40、厚さ; 100nm)を形成した。低屈折率層の空隙率は、17.1体積%であった。低屈折率層の上に、上記のオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が5mg/m²になるように塗布した。120℃で30分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価) 作製した反射防止膜について、実施例3と同様に評価を行った。結果を表3に示す。

【実施例11】

(中屈折率層用塗布液の調製) 実施例7で調製した二酸化チタン分散液49.60gに、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA、日本化薬(株)製)を18.08g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)を0.920g、光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)を0.307g、メチルエチルケトン(230.0gおよびシクロヘキサノンを500g添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層用の塗布液を調製した。

(高屈折率層用塗布液の調製) 実施例7で調製した二酸化

化チタン分散液110.0gに、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA、日本化薬(株)製)を6.29g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)を0.520g、光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)を0.173g、メチルエチルケトン(230.0gおよびシクロヘキサノンを460.0g添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調製した。

(反射防止膜の作製) 反射防止膜は、空気中に含まれる0.3μm以上の塵埃の数が、1m³当たり3個以下の環境下で作製した。実施例1で作製したハードコート層の上に、上記の中屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層(屈折率1.70、膜厚70nm)を形成した。中屈折率層の上に、上記の高屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層(屈折率1.95、膜厚50nm)を形成した。高屈折率層の上に、実施例3で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層(屈折率; 1.40、厚さ; 75nm)を形成した。低屈折率層の空隙率は、17.2体積%であった。低屈折率層の上に、実施例7で調製したオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が35mg/m²になるように塗布した。120℃で10分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価) 作製した反射防止膜について、実施例3と同様に評価を行った。結果を表4に示す。

【0063】

【表4】

表4

	点欠陥 (個/m ²)	平均反射率 (%)	オーバーコート層材料の 空隙占有率(体積%)	動摩擦係数	鉛筆硬度	スクラッチ 耐性	接触角 (°)	指紋 拭き取り性	フタ 拭き取り性
実施例11	0	0.51	43.6	0.09	3H	A	103	A	A
比較例5	196	0.53	51.3	0.09	3H	A	103	A	A
実施例12	0	0.65	100	0.09	3H	A	102	A	A
実施例13	0	0.59	48.4	0.08	3H	A	103	A	A
実施例14	0	0.52	42.3	0.09	3H	A	101	A	A
実施例15	0	0.53	43.8	0.10	3H	A	100	A	A
実施例16	0	0.51	46.5	0.20	3H	A	104	A	A
実施例17	0	0.51	43.6	0.09	3H	A	103	A	A

【0064】【比較例5】

(反射防止膜の作製) 反射防止膜は、空気中に含まれる0.3μm以上の塵埃の数が、1m³当たり3個以下の環境下で作製した。実施例11で作製した高屈折率層の上に、比較例3で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60℃で乾燥した後、紫外

線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層(屈折率; 1.40、厚さ; 75nm)を形成した。低屈折率層の空隙率は16.4体積%であった。低屈折率層の上に実施例7で調製したオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が35mg/m²になるように塗布した。120℃で10分加熱して、オーバーコ

ート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価) 作製した反射防止膜について、実施例 3 と同様に評価を行った。結果を表 4 に示す。

[実施例 12]

(オーバーコート層用塗布液の調製) 熱架橋性含フッ素ポリマー (JN-7214、固形分濃度 6 質量%、メチルイソブチルケトン溶液、JSR (株) 製) 50.0 g に、メチルイソブチルケトンを 110.6 g、シクロヘキサノンを 39.4 g 添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過してオーバーコート層用の塗布液を調製した。

(反射防止膜の作製) 反射防止膜は、空気中に含まれる 0.3 μm 以上の塵埃の数が、1 m³ 当たり 3 個以下の環境下で作製した。実施例 11 で作製した低屈折率層の上に、上記のオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が 35 mg/m² になるように塗布した。120°C で 10 分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価) 作製した反射防止膜について、実施例 3 と同様に評価を行った。結果を表 4 に示す。

[実施例 13]

(反射防止膜の作製) 反射防止膜は、空気中に含まれる 0.3 μm 以上の塵埃の数が、1 m³ 当たり 3 個以下の環境下で作製した。実施例 11 で作製した高屈折率層の上に、実施例 2 で調製した低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。60°C で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層 (屈折率; 1.42、厚さ; 75 nm) を形成した。低屈折率層の空隙率は 15.2 体積%であった。低屈折率層の上に、実施例 7 で調製したオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が 35 mg/m² になるように塗布した。120°C で 10 分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価) 作製した反射防止膜について、実施例 3 と同様に評価を行った。結果を表 4 に示す。

[0065] [実施例 14]

(反射防止膜の作製) 反射防止膜は、空気中に含まれる 0.3 μm 以上の塵埃の数が、1 m³ 当たり 3 個以下の環境下で作製した。実施例 11 で作製した低屈折率層の上に、実施例 8 で調製したオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が 35 mg/m² になるように塗布した。60°C で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価) 作製した反射防止膜について、実施例 3 と同様に評価を行った。結果を表 4 に示す。

[実施例 15]

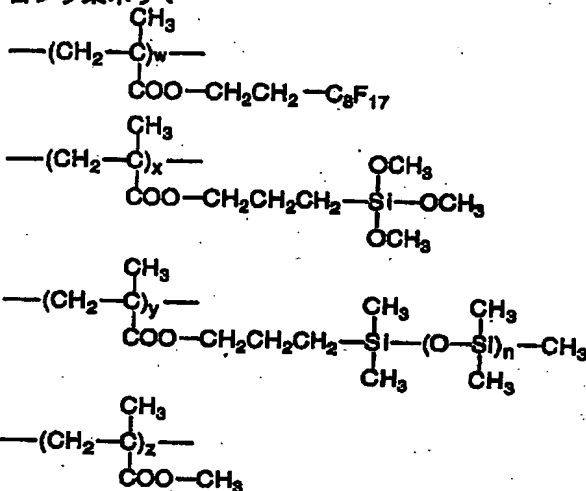
(オーバーコート層用塗布液の調製) 下記の含フッ素ポ

リマーを合成した。

[0066]

[化 3]

含フッ素ポリマー



w:xy:z=50:30:5:15, n:50

[0067] 含フッ素ポリマーの分子量は、数平均分子量で 2.5 万、重量平均分子量で 4 万であった。含フッ素ポリマーの粉末 3.0 g に、メチルイソブチルケトンを 157.6 g、シクロヘキサノンを 39.4 g 添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過してオーバーコート層用の塗布液を調製した。

(反射防止膜の作製) 反射防止膜は、空気中に含まれる 0.3 μm 以上の塵埃の数が、1 m³ 当たり 3 個以下の環境下で作製した。実施例 11 で作製した低屈折率層の上に、上記のオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が 35 mg/m² になるように塗布した。120°C で 10 分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価) 作製した反射防止膜について、実施例 3 と同様に評価を行った。結果を表 4 に示す。

[実施例 16]

(反射防止膜の作製) 反射防止膜は、空気中に含まれる 0.3 μm 以上の塵埃の数が、1 m³ 当たり 3 個以下の環境下で作製した。実施例 11 で作製した低屈折率層の上に、実施例 9 で調製したオーバーコート層用塗布液をバーコーターを用いて固形分塗布量が 35 mg/m² になるように塗布した。120°C で 10 分加熱して、オーバーコート層を形成した。このようにして反射防止膜を作製した。

(反射防止膜の評価) 作製した反射防止膜について、実施例 3 と同様に評価を行った。結果を表 4 に示す。

[実施例 17]

(反射防止膜の作製) 反射防止膜は、空気中に含まれる 0.3 μm 以上の塵埃の数が、1 m³ 当たり 3 個以下の環境下で作製した。膜厚 80 μm のトリアセチルセルロー

スフィルム (TAC-TD80UF、富士写真フィルム (株) 製) の片面のみを鹼化処理した。鹼化されていない側の面に実施例1で調製したハードコート層用塗布液をパーコーターを用いて塗布した。90℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ6 μ mのハードコート層を形成した。ハードコート層の上に、実施例11と同様に中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層、オーバーコート層を形成した。このようにして、反射防止膜を作製した。

(偏光板の作製) 膜厚75 μ mのポリビニルアルコールフィルム ((株) クラレ製) を水1000質量部、ヨウ素7質量部、ヨウ化カリウム105質量部からなる水溶液に5分間浸漬し、ヨウ素を吸着させた。次いで、このフィルムを40℃の4質量%ホウ酸水溶液中で、4.4倍に縦方向に1軸延伸をした後、緊張状態のまま乾燥して偏向膜を作製した。接着剤としてポリビニルアルコール系接着剤を用いて、上記偏向膜の一方の面に反射防止膜のトリアセチルセルロースフィルムの鹼化処理された側の面を貼り合わせた。さらに、偏向膜のもう片方の面に、鹼化処理したトリアセチルセルロースフィルムを同じポリビニルアルコール系接着剤を用いて貼り合わせた。このようにして、偏光板を作製した。

(偏光板の評価) 作製した偏光板について、実施例3と同様に評価を行った。結果を表4に示す。

【0068】

【発明の効果】本発明の反射防止膜は、強度が優れ、かつ屈折率が非常に低い低屈折率層を有してなり、面状故障 (点欠陥) の発生防止の点で著しく改良されている。本発明の反射防止膜は、塗布により簡単に製造することができ、大量生産に適している。このような反射防止膜を用いることで、画像表示装置の画像表示面における光

の反射を有効に防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止膜の多層の例 (a)、(b)、(c)、(d) を示す断面模式図である。

【図2】本発明に用いられる短繊維状無機微粒子の例 (a)、(b)、(c) の電子顕微鏡写真である。

【図3】本発明の好ましい態様である低屈折率層からなる反射防止膜の断面模式図である。

【図4】本発明の他の好ましい態様における高屈折率層の断面模式図である。

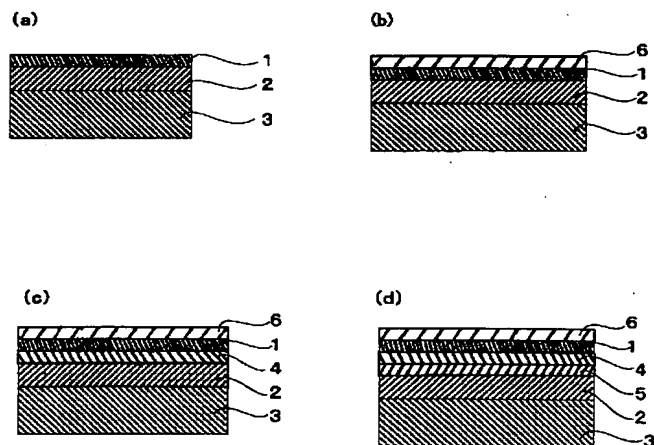
【図5】本発明の他の好ましい態様における低屈折率層とオーバーコート層の断面模式図である。

【図6】反射防止膜を画像表示装置に適用する態様 (a) ~ (d) を示す断面模式図である。

【符号の説明】

- 1 低屈折率層
- 2 ハードコート層
- 3 透明支持体
- 4 高屈折率層
- 5 中屈折率層
- 6 オーバーコート層
- 7 粘着剤層
- 8 保護膜
- 9 偏向膜
- 11 低屈折率層内の短繊維状無機微粒子
- 12 低屈折率層内のポリマー
- 13 低屈折率層内の空隙
- 41 高屈折率層内の無機微粒子
- 42 高屈折率層内のポリマー
- 61 オーバーコート層内の含フッ素微粒子

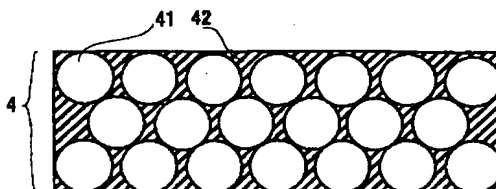
【図1】



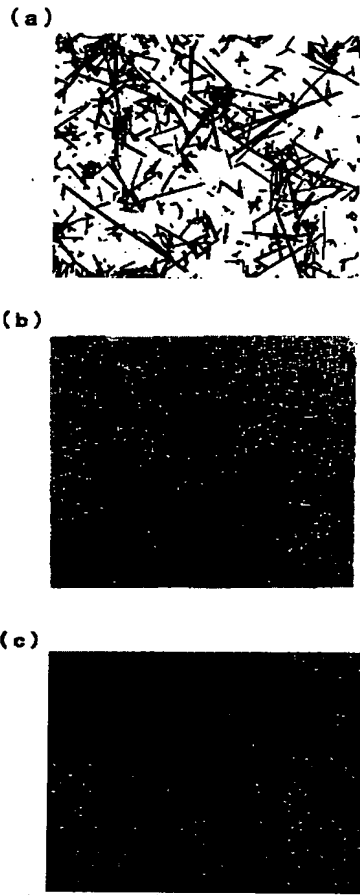
【図3】



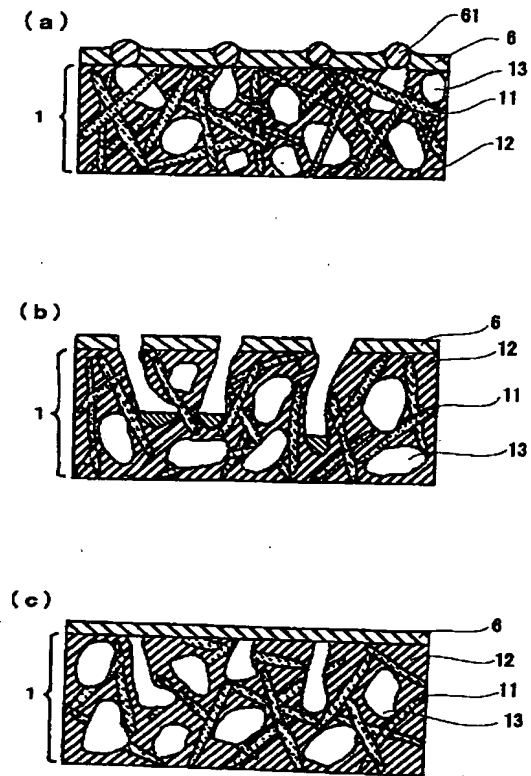
【図4】



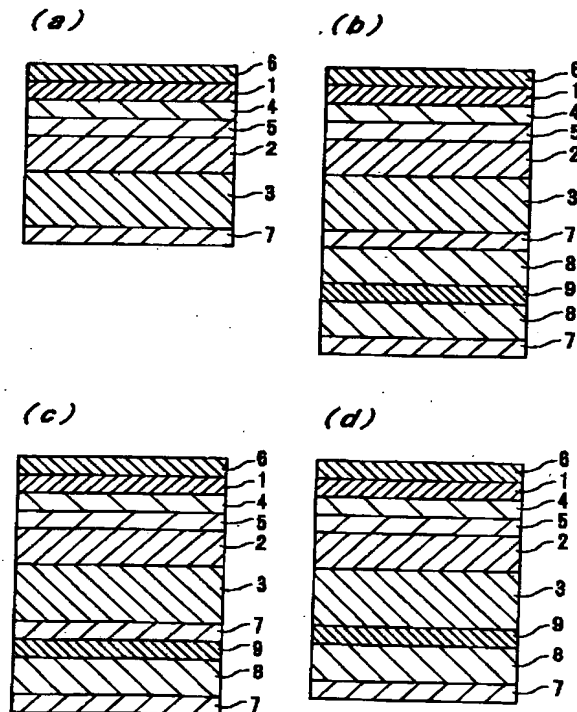
【図 2】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 F 1/1335	5 0 0
G 0 2 F 1/1335	5 0 0		5 1 0
	5 1 0	G 0 9 F 9/00	3 1 3
G 0 9 F 9/00	3 1 3	G 0 2 B 1/10	A